



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

RECUPERACIÓN DE LOS SOLUTOS RETENIDOS EN EL HIELO PROCEDENTE DE CRIOCONCENTRACIÓN DE PRODUCTOS LÁCTEOS

Trabajo final de grado
Grado en Ingeniería Alimentaria

Autora: Ariadna Rubio Moreno

Tutor: Eduard Hernández Yáñez

Castelldefels, junio de 2018

Resum

La crioconcentració es basa en la separació dels sòlids solubles d'una fase líquida mitjançant la congelació parcial de l'aigua que conté. És una tecnologia emergent que presenta un gran interès en la separació de components dels aliments sense perjudicar les seves característiques originals.

El principal problema en el sistema de crioconcentració progressiva és la quantitat de soluts retinguts en el gel durant el procés de congelació. Per aquest motiu, l'objectiu del present treball és investigar la recuperació de sòlids en el gel en el procés de crioconcentració progressiva de llet desnatada i lactosèrum, utilitzant la tècnica de desgel fraccionat.

El present treball parteix dels assajos de crioconcentració progressiva de llet desnatada realitzats a diferents temperatures, sent una primera fase on es realitza la crioconcentració progressiva del fluid a diferents temperatures de refrigerant i velocitat d'agitació per obtenir les mostres de gel, i a partir del qual es realitza el desglaç fraccionat a temperatura ambient de les mostres congelades.

Els paràmetres que caracteritzen la descongelació fraccionada són l'índex de concentració i el rendiment de recuperació de soluts.

S'estudia la influència de la temperatura del refrigerant i la velocitat d'agitació en els resultats de la llet desnatada.

Durant la descongelació, de forma general les primeres fraccions són més concentrades que les últimes. Així com per a llet desnatada el 40-50% de les fraccions presenta valors d'índex de concentració superiors a 1 i en el lactosèrum es dona que a mesura que augmenta la concentració en cada etapa hi ha una retenció més alta de soluts en les fraccions.

Resumen

La crioconcentración se basa en la separación de los sólidos solubles de una fase líquida mediante la congelación parcial del agua que contiene. Es una tecnología emergente que presenta un gran interés en la separación de componentes de los alimentos sin perjudicar sus características originales.

El principal problema en el sistema de crioconcentración progresiva es la cantidad de solutos retenidos en el hielo durante el proceso de congelación. Por este motivo, el objetivo del presente trabajo es investigar la recuperación de sólidos en el hielo en el proceso de crioconcentración progresiva de leche desnatada y lactosuero, utilizando la técnica de deshielo fraccionado.

El presente trabajo parte de los ensayos de crioconcentración progresiva de leche desnatada realizados a diferentes temperaturas, siendo una primera fase donde se realiza la crioconcentración progresiva del fluido a diferentes temperaturas de refrigerante y velocidad de agitación para obtener las muestras de hielo, y a partir del cual se realiza el deshielo fraccionado a temperatura ambiente de las muestras congeladas.

Los parámetros que caracterizan la descongelación fraccionada son el índice de concentración y el rendimiento de recuperación de solutos.

Se estudia la influencia de la temperatura del refrigerante y la velocidad de agitación en los resultados de la leche desnatada.

Durante la descongelación, de forma general las primeras fracciones son más concentradas que las últimas. Así como para leche desnatada el 40-50% de las fracciones presenta valores de índice de concentración superiores a 1 y en el lactosuero se da que a medida que aumenta la concentración en cada etapa hay una retención más alta de solutos en las fracciones.

Abstract

Cryoconcentration is based in separating the soluble solids of a liquid by freezing partially the water that contains. It is an emerging technology that has a great interest in the separation of food components without damaging its original characteristics.

The main problem of the progressive cryoconcentration process is the quantity of solutes retained on ice during the freezing process. For this reason, the objective of this work is to investigate the recovery of solids in ice in the process of progressive cryoconcentration of skimmed milk and whey, using the fractional thawing technique.

The current present work starts from the tests of progressive cryoconcentration of skimmed milk made at different temperatures. The first phase where the progressive cryoconcentration of the fluid is carried out at different temperatures of coolant and speed of agitation to obtain the ice samples, from which the fractionated thawing at room temperature of the frozen samples is performed.

The parameters that characterize the fractional thawing are the concentration index and the yield of solute recovery.

The influence of the temperature of the refrigerant and the speed of agitation on the results of the skimmed milk is studied.

In most cases, during thawing, the first fractions are more concentrated than last ones. Just as for skimmed milk, 40-50% of the fractions have concentration index with values higher than 1. In whey, the retention of solutes in fractions is a higher as the concentration increases.

Agradecimientos

A Salvador por darme todo lo que guardo en mi corazón y todo lo bueno compartido.

A mis queridas amigas de la universidad: Cecilia, Eva, Nyema y Andrea.

A Fran por sus palabras y ayuda.

Gracias a mi profesor Eduard Hernández por toda su ayuda y orientación a la hora de desarrollar este trabajo.

A la profesora Mónica Blanco por su ayuda con la estadística.

Y por último, pero no menos importante, a mi madre y en especial a mi abuela Rosario a quien le dedico este trabajo, que a pesar de las adversidades, sin ellas no tendría esto.

Índice

Resum	2
Resumen	3
Abstract	4
Agradecimientos	5
Índice de figuras	7
Índice de tablas	8
Índice de gráficos	9
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1 ANTECEDENTES.....	10
1.2 FUNDAMENTO DE LA CONCENTRACIÓN	10
1.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS PRINCIPALES TÉCNICAS DE CONCENTRACIÓN	11
1.4 CRIOCONCENTRACIÓN DE FLUIDOS ALIMENTARIOS	14
1.4.1 PROCESO DE CRIOCONCENTRACIÓN	15
1.4.2 ETAPAS DEL PROCESO DE CRIOCONCENTRACIÓN	15
1.5 SISTEMAS DE CRIOCONCENTRACIÓN.....	19
1.5.1 SISTEMA DIRECTO	19
1.5.2 SISTEMA INDIRECTO	19
2. OBJETIVOS.....	24
3. MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS DE HIELO POR CRIOCONCENTRACIÓN PROGRESIVA Y POSTERIOR SEPARACIÓN DEL HIELO	25
3.2 DESHIELO FRACCIONADO	26
3.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN	28
3.4 PARÁMETROS DE ESTUDIO	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
PARTE I: LECHE DESNATADA	31
PARTE II: LACTOSUERO	40
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	44
6. BIBLIOGRAFÍA	45

Índice de figuras

Figura 1. Esquema general del proceso de crioconcentración. Fuente: Elaboración propia	15
Figura 2. Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado. Fuente: Adaptado de Singh K.S, 2009.	17
Figura 3. Tipos de nucleación y su clasificación. Fuente: Mullin 2001a	18
Figura 4. Sistemas de crioconcentración	20
Figura 5. Cristalización en suspensión. Fuente: Adaptación de Miyawaki 2001	20
Figura 6. Esquema básico del sistema de crioconcentración por suspensión	21
Figura 7. Cristalización por capa. Fuente: Miyawaki 2001.....	22
Figura 8. Equipos de crioconcentración progresiva (a) Fuente: Miyawaki 2001 y por capa (b) Fuente: Raventós et al. 2007	22
Figura 9. Diseño experimental para la crioconcentración progresiva del lactosuero por etapas. Fuente: elaboración propia.....	26
Figura 10. Rendimiento de solutos en crioconcentración. Fuente: Moreno, 2014.....	30
Figura 11. Distribución de solutos en el hielo. Adaptación: Scholz, 1993	33

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación entre las principales técnicas de concentración	12
Tabla 2. Niveles de cada factor: temperatura (T) y velocidad de agitación (rpm) analizados por el modelo lineal general.....	30
Tabla 3. Concentraciones de la solución original y de la fracción 1 en °Brix en función de los parámetros de temperatura y velocidad de agitación fijados,	32
Tabla 4. Resultados de p-valor de los parámetros Temperatura (T), velocidad de agitación (rpm) y su interacción.	34
Tabla 5. Resultados de la prueba de Tukey para el parámetro significativo de la Temperatura (°C)	35
Tabla 6. Porcentaje de solutos retenidos en las fracciones correspondientes a las distintas etapas, en el deshielo fraccionado	43

Índice de gráficos

Gráfico 1. Representación gráfica de la concentración (°Brix) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -5°C en función de las fracciones de descongelación.....	31
Gráfico 2. Representación gráfica de la concentración (°Brix) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -10°C en función de las fracciones de descongelación.	31
Gráfico 3. Representación gráfica de la concentración (°Brix) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -15°C en función de las fracciones de descongelación	32
Gráfico 4(a) Índice de concentración a -5°C en función de las fracciones de descongelación	36
Gráfico 5(a) Índice de concentración a -10°C en función de las fracciones de descongelación	36
Gráfico 6(a) Índice de concentración a -15°C en función de las fracciones de descongelación	36
Gráfico 4(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -5°C en función de las fracciones de descongelación.....	36
Gráfico 5(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -10°C en función de las fracciones de descongelación	36
Gráfico 6(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -15°C en función de las fracciones de descongelación	36
Gráfico 7. Resultados área bajo la curva a -5°C, con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.	39
Gráfico 8. Resultados área bajo la curva a -10°C, con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.	39
Gráfico 9. Resultados área bajo la curva a -15°C, con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.	39
Gráfico 10. Índice de concentración en etapa 1 en función de las fracciones de descongelación.....	40
Gráfico 11. Índice de concentración en etapa 2 en función de las fracciones de descongelación.....	40
Gráfico 12. Índice de concentración en etapa 3 en función de las fracciones de descongelación.....	41
Gráfico 13. Índice de concentración en etapa 4 en función de las fracciones de descongelación.....	41
Gráfico 14. Representación de IC en las 4 etapas en función de las fracciones de descongelación ...	42

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La creciente demanda de alimentos de alta calidad organoléptica y nutricional ha desencadenado la búsqueda de nuevos métodos que permitan la transformación de estos sin alterar sus propiedades iniciales. En la actualidad, ya hay constancia de que se han desarrollado nuevas técnicas de procesamiento o mejores tecnologías para transformar los alimentos permitiendo así obtener productos de dichas características.

La crioconcentración es una de estas tecnologías que ofrece la esencial ventaja de proporcionar unas cualidades organolépticas y nutricionales excelentes dado principalmente por el uso de bajas temperaturas, las cuales ralentizan las reacciones de deterioro que pueden llegar a tener lugar, garantizando así que las características iniciales del producto se mantengan.

El hecho que se demanden productos con estas características favorece el desarrollo de esta tecnología ya que con ella es posible obtenerlos. Por eso mismo, poder llegar a obtener esta calidad aumenta el interés de estudio en este campo, el cual va a resultar determinante en un futuro.

1.2 FUNDAMENTO DE LA CONCENTRACIÓN

El procesamiento de alimentos líquidos, conlleva a la combinación de procedimientos que permiten cambios en sus condiciones iniciales. Estos procedimientos – individuales y con una función específica diferenciada- que se basan en la transformación del alimento, se corresponden a las diferentes etapas que puede figurar dentro de un proceso productivo y se conocen como operaciones básicas o unitarias.

Cada operación unitaria tiene un efecto específico, identificable y previsible en un determinado alimento (Gulfo 2014).

Se hace necesario dar una definición de la técnica de concentración antes de abordar el tema en profundidad:

Tal y como indica Gulfo (2014) la técnica de concentración consiste en la eliminación de una parte de agua del fluido alimentario con la finalidad de aumentar el contenido de los sólidos solubles que contiene.

En muchas ocasiones, la industria alimentaria se encuentra ante la necesidad de concentrar fluidos alimentarios por diferentes motivos como son el de reducir los costes de almacenaje, por transporte, acondicionamiento del producto como paso previo a su posterior procesamiento como por ejemplo la deshidratación y la reducción de la contaminación microbiana, entre otros (Ojeda 2014). También, es importante añadir que en la práctica representa un procedimiento de conservación para una mejor estabilidad del producto.

Así pues, la técnica de concentración es una de las operaciones unitarias que hay en la industria alimentaria. Las técnicas más utilizadas para concentrar fluidos alimentarios son:

- La evaporación o eliminación de agua como vapor.
- La tecnología de membranas.
- La criocentración o extracción de agua como sólido, concretamente en forma de hielo.

1.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS PRINCIPALES TÉCNICAS DE CONCENTRACIÓN

En este apartado se comparan las principales técnicas de concentración del sector alimentario. El análisis comparativo se hace desde las vertientes energética, económica y a efectos operacionales estrechamente relacionados con la calidad del producto final. Así pues, se pretende dar una objetiva pero breve visión de estas tecnologías incidiendo en aquellos aspectos comunes que se han podido relacionar entre ellas.

Realizar una comparación entre las tres tecnologías permite concretar que tecnología se considera más apropiada en cada caso. Como es obvio, no existe una tecnología óptima para todos los procesos, sino que va a depender de las características del producto a tratar.

A continuación, se muestra un cuadro resumen comparativo (**tabla 1**) de las tres tecnologías presentes en el ámbito de la concentración de la industria alimentaria.

Tabla 1. Comparación entre las principales técnicas de concentración

	Evaporación	Tecnología de membrana	Crioconcentración
Concentración (°Brix)	80	30	55
Calidad del producto	Baja	Alta	Alta
Estado de desarrollo	Muy desarrollada	Desarrollada	Baja
Consumo de energía	Alto	Bajo	Medio
Costes de inversión	Moderado	Alto	Alto
Costes de operación	Moderado	Alto	Bajo

Para empezar, cabe señalar que las características más significativas- de todas las que figuran en la **tabla 1**- para escoger la tecnología que se precisa, son las siguientes:

- La concentración que se desea alcanzar.
- La calidad del producto.
- El coste del proceso.

Por lo que se refiere a este último punto, el coste del proceso, de manera directa se ven asociados algunos de los aspectos indicados en la **tabla 1** y que se detallan más adelante.

En primer lugar, y como ya se ha podido comprobar, la tecnología que alcanza el mayor grado de concentración es la evaporación, en comparación con la tecnología de membranas y la crioconcentración, que resultan inferiores. No obstante, cabe remarcar que el fundamento de la técnica de evaporación consiste en la eliminación de parte del agua del fluido alimentario mediante ebullición o evaporación, es decir, usa temperaturas elevadas. Esto lleva a una calidad más baja del producto final y por tanto una de las principales desventajas en esta tecnología, ya que puede dar lugar a que el alimento experimente efectos indeseables tales como un posible grado de degradación sobre el producto final, ocasionando pérdidas en general que afecten de manera negativa a nivel de propiedades sensoriales y componentes nutritivos (Kimball 2002; Gulfo 2014).

En relación a las membranas, su característica fundamental es que durante el proceso no se realiza un cambio de fase, por lo que no se provoca ningún daño al producto final, obteniendo unas características del producto excelentes. De las tres tecnologías, es la que alcanza valores más bajos de concentración. En este caso, el uso de membranas en la industria alimentaria está focalizado básicamente a operaciones de pretratamiento.

Dado este punto, la criocentración se encuentra situada en medio de las otras dos tecnologías -en términos de concentración- llegando a alcanzar una concentración máxima de 55 °Brix y como en el caso de las membranas, la calidad del producto es excelente debido al uso de bajas temperaturas.

Desde el punto de vista energético, la evaporación y la criocentración tendrán un consumo energético superior debido al necesario cambio de fase que se produce durante la operación. En el caso de la evaporación, la energía necesaria para evaporar 1 kg de agua son 2.260 kJ/kg (0.63 kWh/kg); respecto a la criocentración, la energía necesaria para cristalizar 1kg de agua es de 335 kJ/kg (0,093 kWh/kg). De este modo, ya se puede prever que la tecnología de membranas es la tecnología que ofrece un consumo energético menor (Álvarez 2011).

Desde el punto de vista económico, los costes de inversión y producción se encuentran asociados de cierta manera al estado de desarrollo de cada tecnología. La evaporación es una tecnología muy madura y ampliamente establecida en la industria alimentaria. De los procesos convencionales de concentración, históricamente la evaporación es la primera tecnología conocida para concentrar alimentos y la más desarrollada. Es por eso que, a raíz del paso del tiempo ha optimizado sus puntos débiles como la degradación térmica del producto (debido a las altas temperaturas y largos periodos de la operación) o los altos consumos energéticos producidos –aunque sigue siendo la tecnología de más alto consumo de las que se comparan-. En cuanto a los costes que supone tanto de producción como de inversión que pueda generar, estos son relativamente moderados en comparación con tecnologías más emergentes como son la tecnología de membranas y la criocentración. No obstante, también se debe añadir que, aunque no hay duda alguna de que en este sentido ninguna otra tecnología del ámbito pueda competir, el poder alcanzar ciertas concentraciones requiere también de elevados costes.

En relación a las membranas, hay que hacer mención de los principales inconvenientes que manifiesta esta tecnología en cuanto a costes, que se centra en el ensuciamiento de las membranas o *fouling* (acumulación de material no deseado en la superficie o poros de la membrana, degradando el rendimiento de la misma), la vida útil de la membrana (toda membrana se deteriora con el tiempo y antes o después es necesaria su reposición) y la corrosión de los materiales. Con lo cual, motivan un aumento considerable de los costes del proceso debido a la necesidad de ir reponiendo los materiales.

Es obvio que para erradicar estos problemas hay que hacer hincapié en las investigaciones y uso de otros materiales para resolver estos obstáculos y conseguir que esta tecnología sea más viable.

Respecto a la criocentración, si bien es verdad que generalmente requiere de una inversión elevada dado que se trata aún de una tecnología poco desarrollada, pero necesita de menos mantenimiento debido al factor de trabajar a bajas temperaturas, que evita que haya corrosión del sistema como es en el caso de la tecnología de membranas; factor que encarece aún más el proceso de esta última.

Como conclusión global, la criocentración es la técnica que presenta mayores ventajas para la obtención de productos de alta calidad conservando sus propiedades al máximo. Contrariamente a las otras tecnologías, aún se encuentra en una situación de desarrollo inmadura y favorece a que los costes industriales de inversión y de operación aún sean muy elevados y hacen de ella un proceso todavía en fase piloto. Es por eso que los estudios que se pueden realizar sobre la criocentración son determinantes para reducir los costes en un futuro y simultáneamente, favorecer su desarrollo y optimización.

1.4 CRIOCENTRACIÓN DE FLUIDOS ALIMENTARIOS

La criocentración o concentración por congelación se basa en la separación de los sólidos solubles de una fase líquida mediante la congelación parcial del agua que contiene. La solución se enfría por debajo de su punto de congelación para formar cristales de hielo que posteriormente son removidos. Se pretende que el hielo formado sea muy puro, es decir, que esté formado exclusivamente por agua, sin retención de sólidos. La separación de este hielo tiene como finalidad conseguir un producto líquido concentrado (Vitagliano 1992).

Este proceso de congelación es el que se acerca más al objetivo ideal de separar el agua del alimento sin afectar los otros componentes. Como ya se menciona en apartados anteriores, las principales ventajas de esta tecnología están relacionadas con las bajas temperaturas con las que se trabaja; hace que las reacciones químicas y bioquímicas, que son las responsables del deterioro del alimento, sufran una ralentización de tal manera que prácticamente no afecten a los otros componentes, preservando al máximo la calidad organoléptica y nutricional. Es por esto que no existe una pérdida de los componentes volátiles, lo que hace que esta técnica sea muy útil para concentrar fluidos termosensibles (Burdo 2005).

De momento, las aplicaciones que se pueden observar en la industria alimentaria no son muchas, aunque se pueden ver casos en procesos de concentración de zumo de naranja, vinagre, cerveza y vino; también se ha utilizado en la concentración de extracto de café y té, así como productos lácteos, como la leche o el suero -como es en el objeto de estudio de este trabajo-. Esta tecnología permite obtener los mejores resultados en la concentración de bebidas alcohólicas (Raventós 2003). También se aplica en otros sectores como por ejemplo la desalinización o para el tratamiento de aguas residuales, entre otros.

1.4.1 PROCESO DE CRIOCONCENTRACIÓN

El proceso de crioconcentración de un alimento líquido comprende dos etapas fundamentales tal y como se muestra en la **figura 1**, congelación del alimento líquido sin llegar al punto eutéctico y su posterior separación del concentrado y el hielo.

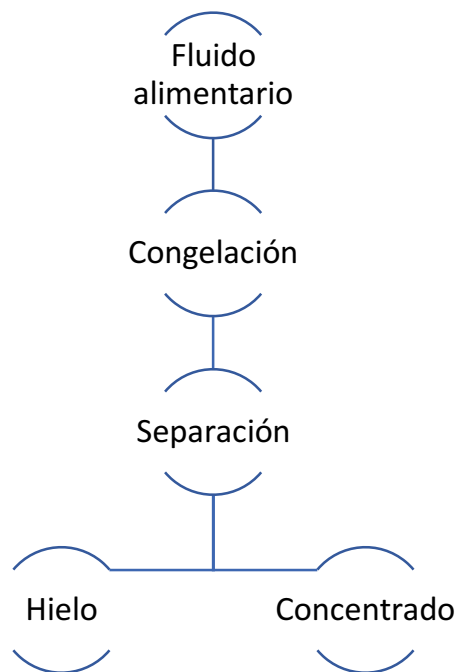


Figura 1. Esquema general del proceso de crioconcentración. Fuente: Elaboración propia

1.4.2 ETAPAS DEL PROCESO DE CRIOCONCENTRACIÓN

Como se mencionó anteriormente, el proceso de crioconcentración comprende básicamente dos etapas: congelación y separación.

1.4.2.1 CONGELACIÓN

Los alimentos líquidos en cuanto a su composición, se pueden considerar como soluciones acuosas complejas de comportamiento real. La temperatura de congelación de los alimentos líquidos no es constante, es inferior a 0°C.

La congelación es una operación unitaria, donde una proporción del agua del alimento se somete a un cambio de estado para formar cristales de hielo mediante la reducción de la temperatura (Fellows 1993).

El proceso de congelación de agua incluye dos procesos continuos: reducción de la temperatura por debajo del punto de equilibrio de congelación y cambio de fase de líquido a sólido (formación de hielo). La etapa de congelación viene dada por una cristalización del agua que implica dos fenómenos:

- Nucleación o formación de una estructura minúscula reticular estable de la solución
- Crecimiento de los cristales de hielo

Durante el proceso de cristalización (**Figura 2**) se presenta un descenso de la temperatura por debajo del punto de congelación. Una vez que la masa crítica de los núcleos es alcanzada, el sistema nuclea (B) liberando el calor latente más rápido que el calor que está siendo retirado del sistema (Akyurt 2002); seguida por una congelación de la masa total (C y D), que representa el tiempo o la duración de congelación del proceso. Finalmente, la solución se congela totalmente llegando a la temperatura del medio refrigerante (Kiani 2011).

Durante la etapa de congelación, la fase concentrada no congelada es crioconcentrada. Por tanto, la velocidad de enfriamiento determinará el número de núcleos formados y el tamaño del cristal de hielo. Después que la cristalización se completa, la temperatura desciende liberándose la energía como calor sensible (D a E), donde la fracción no congelada cristaliza (punto eutéctico) o se convierte en una matriz máximamente crioconcentrada (Singh et al., 2009).

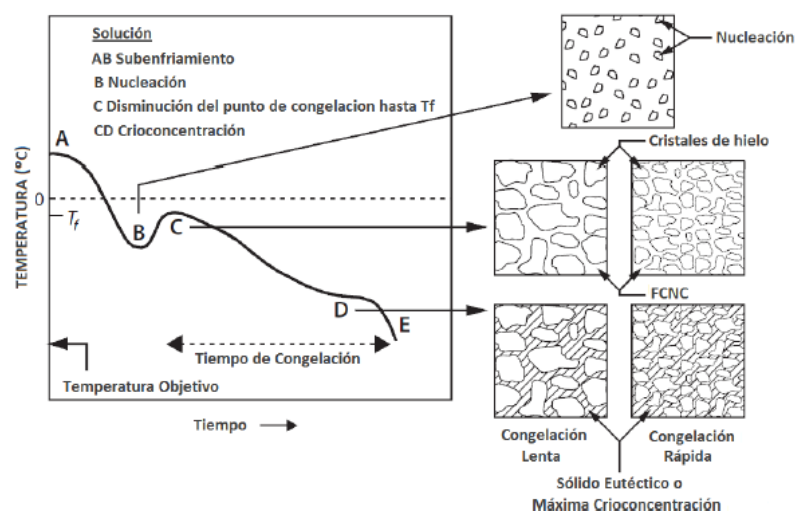


Figura 2. Representación del proceso de congelación, mostrando las diferentes etapas y naturaleza del material congelado. Fuente: Adaptado de Singh K.S, 2009.

a) Nucleación o formación de los cristales de hielo

La nucleación consiste en la generación de pequeñas partículas estables capaces de crecer espontáneamente. Para que esto suceda se requiere que las partículas alcancen un tamaño mínimo definido mediante un radio crítico (Mullin 2001b).

El control del fenómeno de la nucleación, independientemente de la cinética de crecimiento de los cristales, es crítico para la formación de un tamaño de cristal adecuado con vista a una separación posterior óptima. La velocidad de congelación es generalmente el parámetro que se utiliza para controlar el tamaño y la distribución de los cristales de hielo en el sistema (Petzold 2009).

La formación de una fase sólida se puede producir de diferentes maneras tal y como se refleja en la **figura 3**:

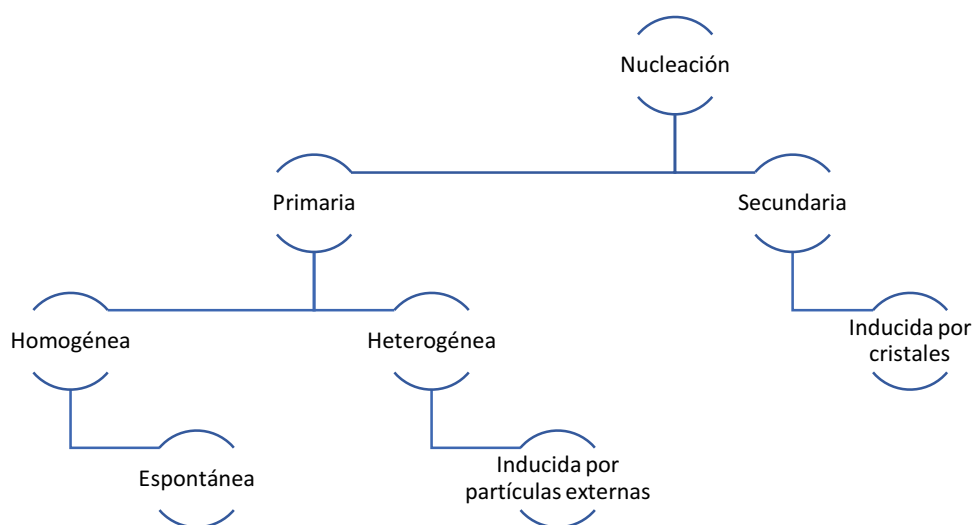


Figura 3. Tipos de nucleación y su clasificación. Fuente: Mullin 2001a

La nucleación primaria puede producirse de manera homogénea o heterogénea. La nucleación primaria homogénea consiste en la formación de cristales de hielo de manera espontánea, libre de impurezas (Ulrich 2009); y la nucleación heterogénea se produce en presencia de impurezas o partículas extrañas -como pueden ser las partículas en suspensión en el fluido, películas superficiales o bien una pared-. En sistemas complejos como las soluciones alimenticias es más probable la nucleación heterogénea (Sánchez 2011).

La nucleación secundaria requiere la existencia de una superficie de cristales de hielo. Estos nuevos núcleos pueden formarse por varios mecanismos, entre los que destaca el choque de los cristales entre sí y con las superficies de los recipientes donde están contenidos (Mullin 2001b).

b) Crecimiento de los cristales de hielo

Seguida de la nucleación está el crecimiento de cristales. Este crecimiento requiere que las moléculas sean capaces de difundirse a la superficie de los núcleos de crecimiento. La velocidad del proceso es muy sensible a la medida de sobresaturación o subenfriamiento, la temperatura y la presencia de impurezas (Roos 1995a). El crecimiento es controlado por la tasa de calor latente que se libera durante el cambio de fase y por la velocidad de transferencia de masa (Petzold 2009). Mientras que la cantidad de cristales de hielo aumenta y la temperatura disminuye, la concentración del soluto de la fase concentrada no congelada aumenta llegando a cierta concentración máxima de solutos en la que la cristalización se detiene y la matriz no congelada vitrifica (Orrego 2008).

En el crecimiento de los cristales se pueden dar dos tipos de forma de crecimiento: forma dendrítica o forma de disco.

El hecho que se dé una forma u otra radica en su temperatura de enfriamiento. Si son temperaturas muy bajas los cristales crecen en forma dendrítica y, contrariamente, si son temperaturas más altas tienen forma de disco.

1.4.2.2 SEPARACIÓN

Una vez se han desarrollado los cristales, estos deben separarse del fluido concentrado de manera eficiente. Esta etapa resulta fundamental en el proceso de crioconcentración.

La separación del hielo del fluido concentrado puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos, se puede realizar de forma continua o discontinua en prensas centrífugas, en columnas de lavado o mediante una combinación de estos métodos.

1.5 SISTEMAS DE CRIOCONCENTRACIÓN

Los sistemas de crioconcentración se pueden establecer atendiendo al tipo de contacto entre el fluido refrigerante y el alimento. Pueden ser por contacto directo o indirecto.

1.5.1 SISTEMA DIRECTO

En sistemas directos, el refrigerante actúa como medio de transferencia de calor, con lo cual no es necesaria una superficie de intercambio de calor. Para la crioconcentración de alimentos, la expansión directa de refrigerante en el producto causa una sustancial pérdida de sabor, situación similar a la experimentada durante la evaporación. Por tanto, no hay ninguna ventaja inherente a la calidad obtenida de concentración por congelación y no se utilizan estas tecnologías (Heldman 1998).

1.5.2 SISTEMA INDIRECTO

En el sistema de congelación indirecto la transferencia de calor se produce a través de una pared o barrera sólida, por cuyo interior fluye el líquido refrigerante. Hay 3 tipos indirectos de crioconcentración tal y como se muestra en la **figura 4**, a continuación:

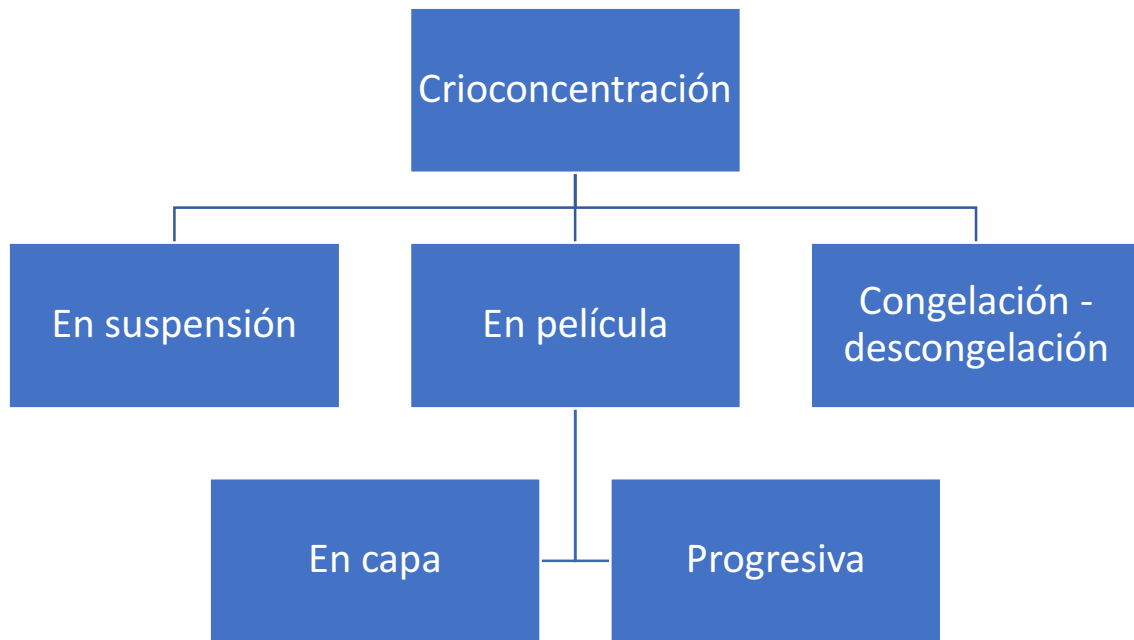


Figura 4. Sistemas de criocentración. Fuente: Elaboración propia.

1.5.2.1 CRIOCENTRACIÓN EN SUSPENSIÓN

Este método recibe el nombre “en suspensión” por el crecimiento de los cristales en una suspensión de líquido madre. Entre la superficie del cristal en crecimiento y la solución, se establecen gradientes de temperatura y concentración. El sistema consiste en una primera fase de formación de los cristales de hielo (nucleación), seguido por una segunda fase que comprende el crecimiento de los cristales de hielo en la solución (Sánchez 2009), lo que lleva a una cristalización parcial del agua y la posterior separación de los cristales de la concentración (Thijssen 1986).

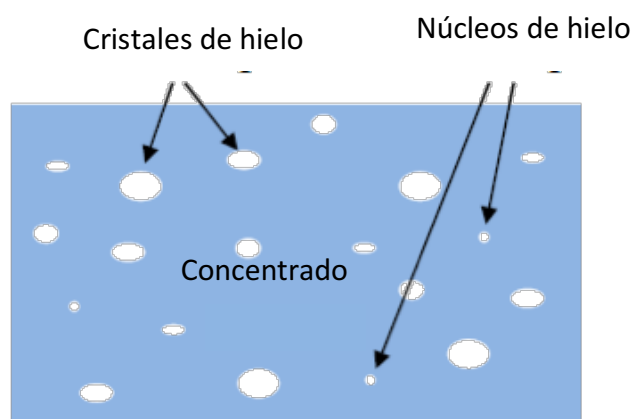


Figura 5. Cristalización en suspensión. Fuente: Adaptación de Miyawaki 2001

El sistema comercial (**figura 6**) está compuesto básicamente por el siguiente equipo: un intercambiador de calor, un recrystalizador y una columna de lavado.

En el interior del intercambiador de calor es donde tiene lugar la formación de los núcleos de hielo para su posterior raspado y transportado hasta el recrystalizador, lugar donde se va a dar el crecimiento de estos núcleos. La separación del hielo y el concentrado se lleva a cabo normalmente en una columna presurizada.

El inconveniente de este método es que, al formar los cristales de hielo en suspensión en el líquido, en el momento de realizar su separación resulta más complicado. Además, se requiere el uso de intercambiadores de calor de superficie rapada para la formación de cristales y un recrystalizador para su crecimiento.

Este método resulta caro dado que el uso sobretodo del intercambiador de calor supone un 30% de los costes totales de inversión en una planta crioconcentradora en suspensión.

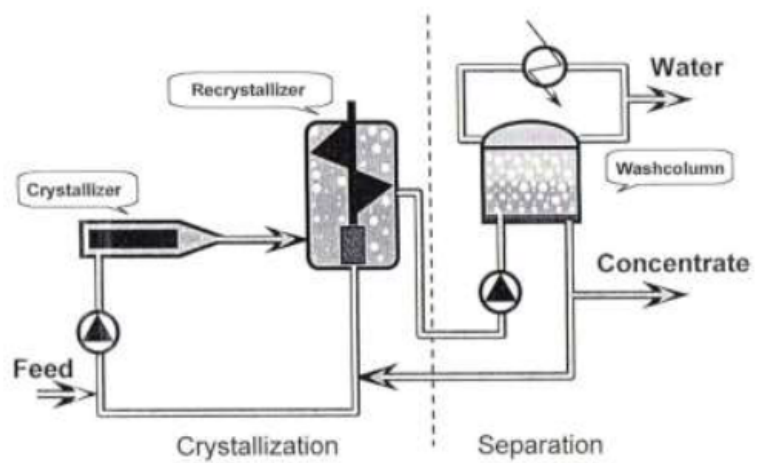


Figura 6. Esquema básico del sistema de crioconcentración por suspensión. Fuente: NIRO, 2008.

1.5.2.2 CRIOCONCENTRACIÓN EN PELÍCULA

La crioconcentración en película consiste en la formación de un único cristal (**figura 7**), el cual crece capa por capa a partir de la solución concentrada. La solución a concentrar permanece en contacto con una superficie fría en la cual se adhiere el cristal durante el proceso, de modo que la posterior separación entre el cristal de hielo y la solución concentrada sea más fácil y se realice en el mismo equipo (Raventós et al. 2007).

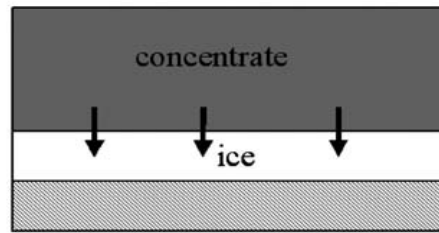


Figura 7. Cristalización por capa. Fuente: Miyawaki 2001

La crioconcentración en película se puede clasificar en dos tipos: en placa y progresiva. La diferencia entre estas dos técnicas radica en los equipos que se usan para la formación de la capa de hielo. La progresiva implica la cristalización en la parte inferior o lateral del recipiente mientras que en la de capa la cristalización se da sobre unas placas (Sánchez 2009). Un ejemplo de los inconvenientes de esta técnica es la alta retención de solutos que hay, que justifica que se recuperen los solutos del hielo mediante descongelación fraccionada.

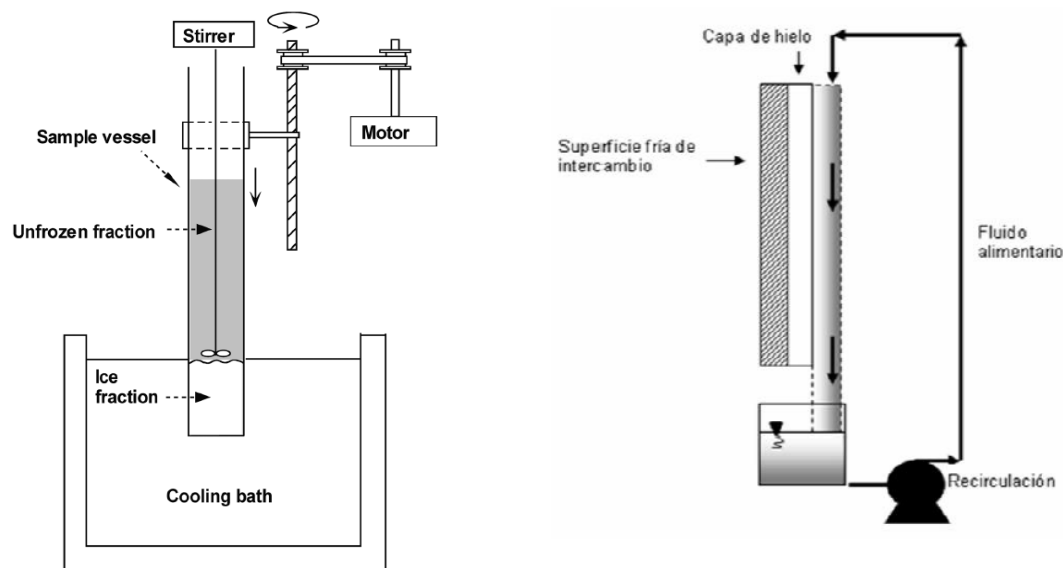


Figura 8. Equipos de crioconcentración progresiva (a) Fuente: Miyawaki 2001 y por capa (b) Fuente: Raventós et al. 2007

1.5.2.3 CONCENTRACIÓN POR CONGELACIÓN-DESCONGELACIÓN

En la crioconcentración por congelación-descongelación, el fluido es congelado totalmente y la temperatura del centro del producto se encuentra por debajo del punto de congelación. Posteriormente, el bloque es descongelado y la fracción concentrada se separa de la fracción de hielo por gravedad. En algunos casos la separación por gravedad se complementa con otras técnicas como vacío, centrifugación, etc.

La crioconcentración por congelación-descongelación ha sido catalogada como una tecnología prometedora y eficaz de concentración, para producir fluidos alimentarios concentrados con altas propiedades organolépticas y valor nutricional elevado. Una de las principales ventajas de esta técnica es la ausencia de partes móviles, como agitadores o bombas, lo que hace que sea una tecnología prometedora en cuanto a los costes que supone.

1.5.2.4 COMBINACIÓN DE TÉCNICAS

Cabe añadir que algunas de las técnicas mencionadas se pueden llegar a combinar. Por ejemplo, la crioconcentración progresiva se puede combinar con la técnica de concentración congelación-descongelación – hablando en el sentido amplio de la palabra- mediante la aplicación del proceso de descongelación fraccionada según referencias de trabajos para café (Moreno 2014) y sacarosa (Pazmiño 2017).

2. OBJETIVOS

Objetivo general: Recuperación de los solutos del hielo procedente de crioconcentración de productos lácteos.

Objetivos específicos:

- Estudiar la concentración de solutos en la descongelación fraccionada del hielo procedente de crioconcentración de leche desnatada y del lactosuero.
- Definir y calcular los parámetros concretos de la descongelación fraccionada del hielo en la recuperación de los sólidos retenidos: índice de concentración, rendimiento de recuperación de solutos y área bajo la curva.
- Estudiar la influencia de la temperatura del refrigerante y la velocidad de agitación sobre la recuperación de solutos del hielo obtenido en la concentración progresiva agitada de leche desnatada.
- Estudiar la descongelación del hielo obtenido en las diferentes etapas de crioconcentración progresiva con el equipo criconcentrador bajo una influencia de parámetros de temperatura y velocidad de agitación constantes y ver el efecto sobre la recuperación de solutos del hielo obtenido en la concentración progresiva por etapas de lactosuero.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se introduce brevemente los criterios de inicio del proceso de crioconcentración que se aplicó para la obtención de las capas de hielo que posteriormente se utilizan en los ensayos de deshielo fraccionado. Se plantea como se estructuró el plan de trabajo general seguido para cada una de las distintas muestras, leche desnatada y lactosuero.

3.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS DE HIELO POR CRIOCONCENTRACIÓN PROGRESIVA Y POSTERIOR SEPARACIÓN DEL HIELO

Esta primera fase consistió en obtener el hielo de las muestras, tanto para la leche como para el lactosuero. Una vez establecidos los parámetros de trabajo, se inicia la puesta en marcha del equipo crioconcentrador (**imagen 1**) y se introduce en el recipiente la muestra en el interior del recipiente para la obtención del hielo.

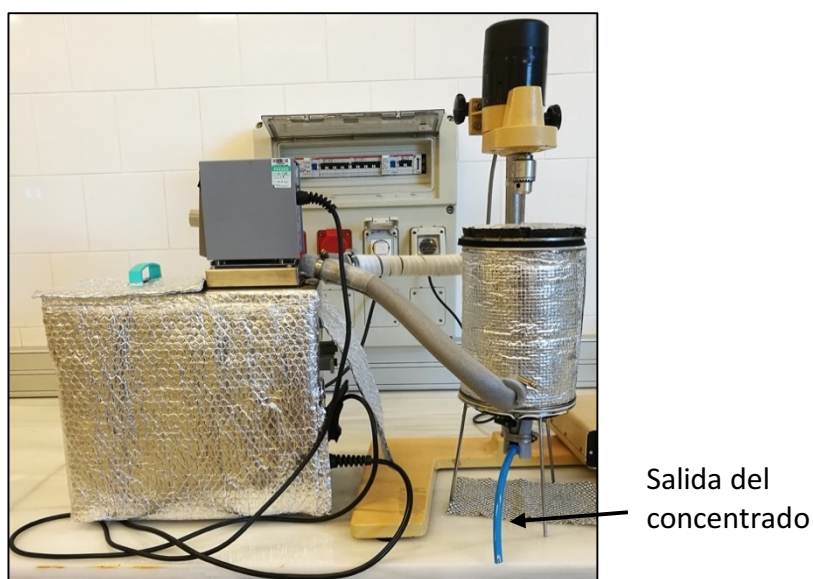


Imagen 1. Equipo de crioconcentración. Autor: Ariadna Rubio

Una vez finalizado el tiempo de ensayo, se procedió a evacuar primero el concentrado por una salida ubicada en el centro del recipiente (**imagen 1**) y después, mediante el uso de una herramienta se extrae el hielo formado en las paredes del recipiente.

Las fracciones de hielo de la leche desnatada se han obtenido por triplicado a diferentes temperaturas (-5°C , -10°C y -15°C) y velocidad de agitación (0, 500 y 1000 rpm) con un tiempo de ensayo de duración de 60 minutos.

Para el lactosuero los ensayos se realizaron a una temperatura de -7°C durante 25 minutos. La metodología seguida fue plantear varias etapas de concentración con la finalidad de establecer el límite que puede alcanzar el equipo hasta una cuarta etapa (**Figura 9**).

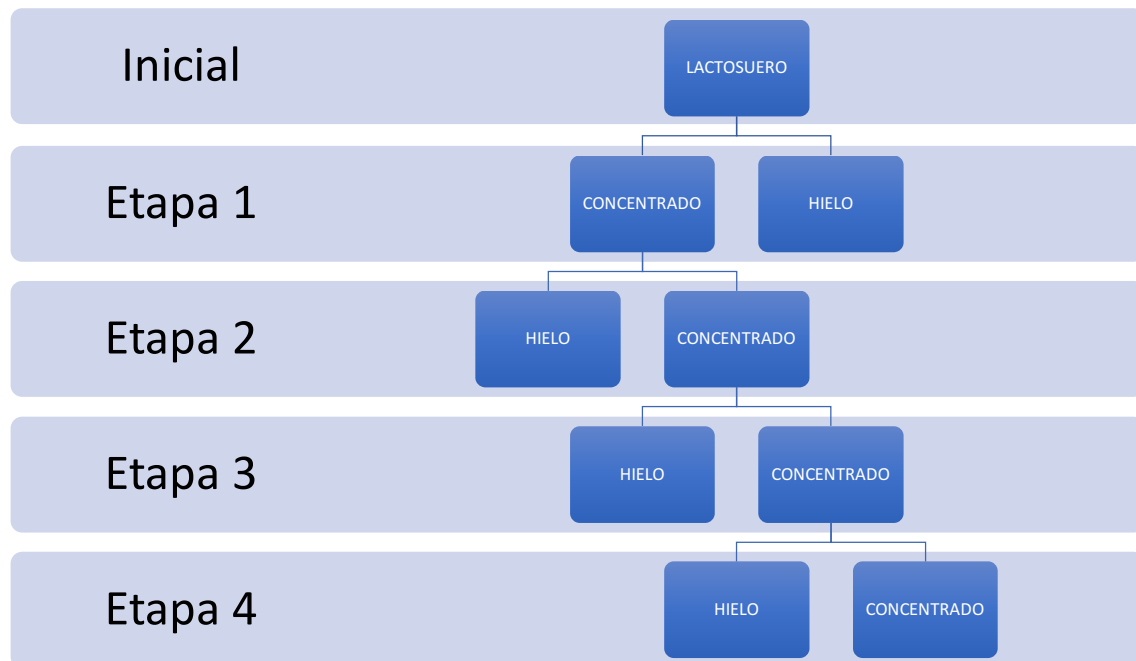


Figura 9. Diseño experimental para la crioconcentración progresiva del lactosuero por etapas. Fuente: elaboración propia

3.2 DESHIELO FRACCIONADO

Esta etapa se centra en el deshielo de las muestras obtenidas en el equipo crioconcentrador y su posterior descongelación realizada a temperatura ambiente de $19^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

El hielo obtenido se somete a un proceso de descongelación en 10 fracciones de igual peso.

Para proceder al deshielo fraccionado, se colocan los fragmentos de hielo en una cámara de descongelación. Como se aprecia en la **imagen 2**, dentro de la cámara se dispone un embudo **(1)** el cual encima tiene una reja donde se dispone la muestra de hielo **(2)** – ya que de esta manera habrá una descongelación de las partes de hielo de manera constante y sin que haya contacto entre ellas-. En el interior del embudo se contiene una reja de diámetro menor y por el cual se filtra por goteo la muestra en proceso de congelación. El goteo de producto de la fusión del hielo es recogido por un embudo **(3)** y está dirigido a una probeta de ensayo **(4)** ubicada en una balanza **(5)** que controla el peso.

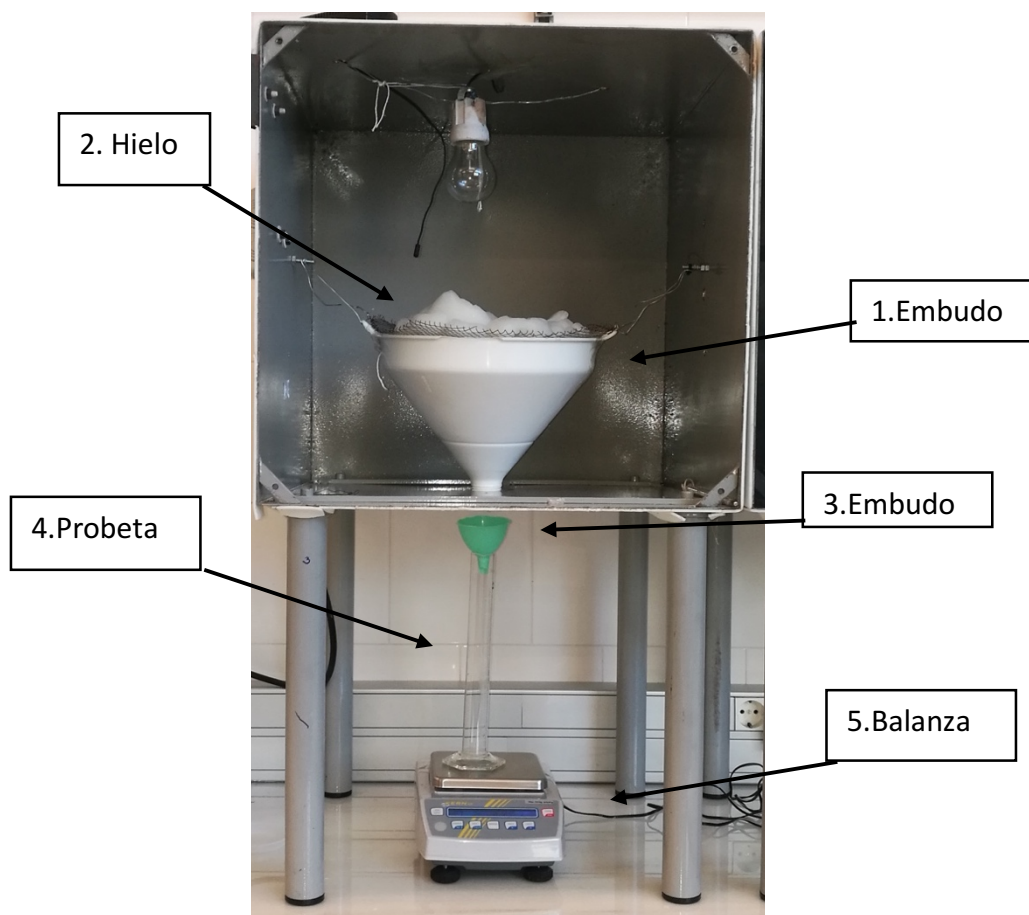


Imagen 2. Método de deshielo fraccionado. Autor: Ariadna Rubio

Entonces, a medida que se descongela, las fracciones se recogen en diferentes probetas separadas y controlando el peso mediante el uso de una balanza de precisión cuyas especificaciones técnicas se indican en la **imagen 3**. De esta manera, permite evaluar la evolución de la concentración del fluido en cada una de las etapas del deshielo.

▪ Balanza de precisión KB-1200 2N



Equipo	Balanza de precisión Modelo: KB 1200-2N KERN D-72336
Especificaciones técnicas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Peso máximo: 1210g ▪ D = 0,01g ▪ Dc: 9V ▪ Fabricante: KERN (ALEMANIA)

Imagen 3. Especificaciones técnicas de la balanza. Fuente: Adaptación de Ojeda, 2014.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

Se determina la concentración de las 10 fracciones recogidas de la muestra de hielo inicial con un refractómetro (**imagen 4**). De igual manera, una vez recogidas las 10 fracciones, estas se mezclaron para así obtener el valor medio de la concentración de hielo.

- Refractómetro.



Equipo	Refractómetro digital Modelo DBX-55A
Especificaciones Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rango de medida: 0,0≈55,0% ▪ Consumo: 10 VA ▪ Exactitud: 0.1 Brix ± 0,1% ▪ Temperaturas: 5 ≈ 40° C ▪ Volumen de muestra: < 0,3ml ▪ Dimensiones: 12x27x9 cm ▪ Peso: 2 kg Fabricante : ATAGO (JAPÓN)

Imagen 4. Especificaciones técnicas del refractómetro. Fuente: Adaptación de Ojeda, 2014.

3.4 PARÁMETROS DE ESTUDIO

Para la evaluación de las fracciones recuperadas se tuvieron como variables de respuesta la fracción de recuperación de solutos (Y) y el índice de concentración (IC) por cada una de las fracciones de descongelación recuperadas (f), los cuales son descritos a continuación. Adicionalmente se incluye el cálculo de curvas de rendimiento de solutos (Y vs f) o área bajo la curva.

- **Fracción de descongelación (f)**

La fracción de descongelación (f) se define como la relación entre la masa de la solución descongelada y la masa de solución inicial, como se muestra en la ecuación (Miyawaki, 2012; Nakagawa, 2010a):

$$f = m_{liq}/m_0$$

Donde:

m_{liq} = la masa de la solución descongelada (g)

m_0 = la masa de la solución inicial (g)

- **Rendimiento de recuperación de solutos (Y)**

Se define como la relación entre la masa de soluto recuperado en la fracción líquida crioconcentrada y la masa de soluto en la solución (Moreno, 2013; Nakagawa, 2010a):

$$Y = m_{slq} / m_{s0}$$

Donde:

m_{slq} : masa de soluto en la fracción líquida descongelada (g)

m_{s0} : masa de soluto en la solución inicial (g)

- **Índice de concentración**

El índice de concentración se define como relación entre la concentración de sólidos en la fracción líquida descongelada y la concentración de sólidos en la solución inicial (Nakagawa et al., 2009):

$$CI = X_{slq} / X_{s0}$$

Donde:

X_{slq} : concentración de sólidos en la fracción líquida descongelada (°Brix)

X_{s0} : concentración de sólidos en la solución inicial (°Brix)

- **Área bajo la curva**

Este método fue propuesto por Moreno (2014), el área permite la comparación entre ensayos. Es un valor acotado entre 0 (recuperación del 0% de los solutos iniciales) y 1 (recuperación instantánea del 100% de los solutos iniciales, caso ideal), por esto cuanto mayor sea el área, mayor cantidad de solutos se recupera en una menor fracción de descongelación. A modo de ejemplo se incluye la **Figura 11**. La gráfica Y vs. f representa la cantidad de soluto que se alcanza a recuperar, por tanto, cuanto más alejada este la curva de la diagonal habrá mayor recuperación. Por debajo de la diagonal los solutos recuperados tienen la misma concentración o menor que el hielo inicial, por tanto, no hay concentración de solutos. Todos los puntos por encima de esta diagonal indican que sí que hay concentración.

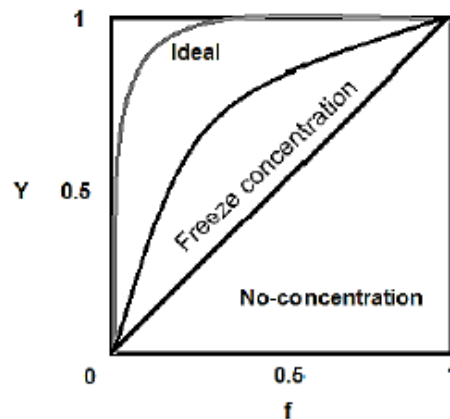


Figura 10. Rendimiento de solutos en crioconcentración. Fuente: Moreno, 2014

El área bajo la curva Y vs. f de los ensayos es obtenida mediante el software estadístico SAS por medio del procedimiento de regresión “Trapezoid method”.

○ **Análisis estadístico**

Se ha empleado el análisis estadístico en los datos de la leche desnatada para ver el efecto de los parámetros de trabajo sobre las concentraciones expresadas en °Brix. En este caso, a partir de los datos obtenidos de la descongelación fraccionada se realizó una regresión para trabajar con los pendientes de las rectas generadas. Una vez realizada la recopilación de los datos se procede a su posterior análisis a partir del programa informático Minitab.

El análisis se centró en la aplicación de un modelo lineal general (GLM) para detectar si los factores estudiados (velocidad de agitación (rpm) y temperatura del refrigerante (°C)) tienen efecto significativo sobre una variable respuesta (concentración final en °Brix a partir del pendiente de conjunto de datos) y su posible interacción.

Para todos los casos se trabajó con un nivel de significación $\alpha = 0,05$.

En la **tabla 2** se muestran los niveles de cada factor:

Tabla 2. Niveles de cada factor: temperatura (T) y velocidad de agitación (rpm) analizados por el modelo lineal general

Factor	Tipo	Niveles	Valores
T	Fijo	3	-15; -10; -5
rpm	Fijo	3	0; 500; 1000

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE I: LECHE DESNATADA

Se muestran los gráficos con los resultados de la concentración ($^{\circ}\text{Brix}$) de las fracciones de hielo obtenidas en ensayos a diferente temperatura y velocidades de agitación en el eje de ordenadas en función de la fracción de descongelación el eje de abscisas. Los resultados se presentan como el valor promedio de las 3 réplicas.

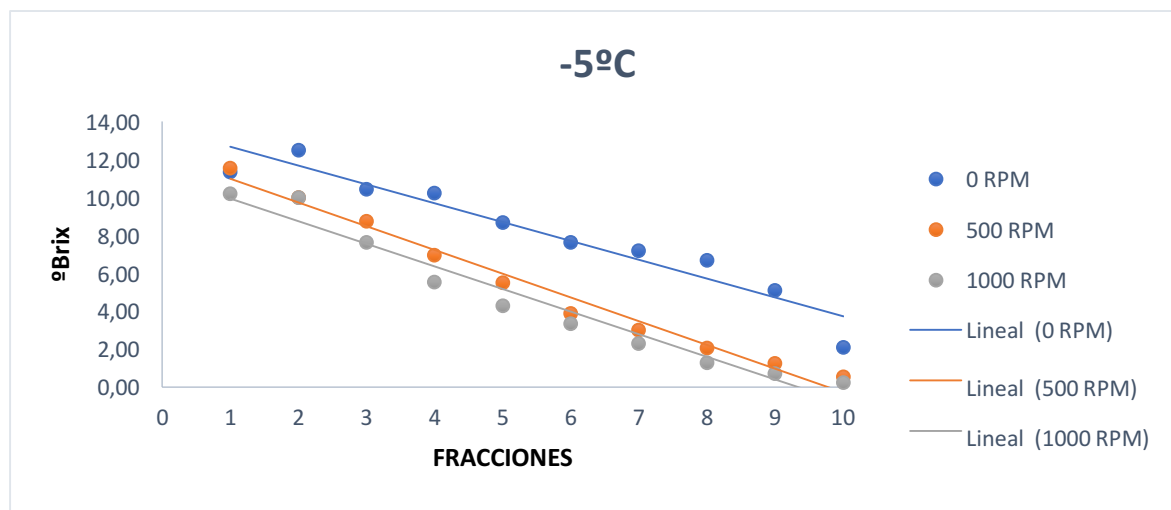


Gráfico 1. Representación gráfica de la concentración ($^{\circ}\text{Brix}$) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -5°C en función de las fracciones de descongelación.

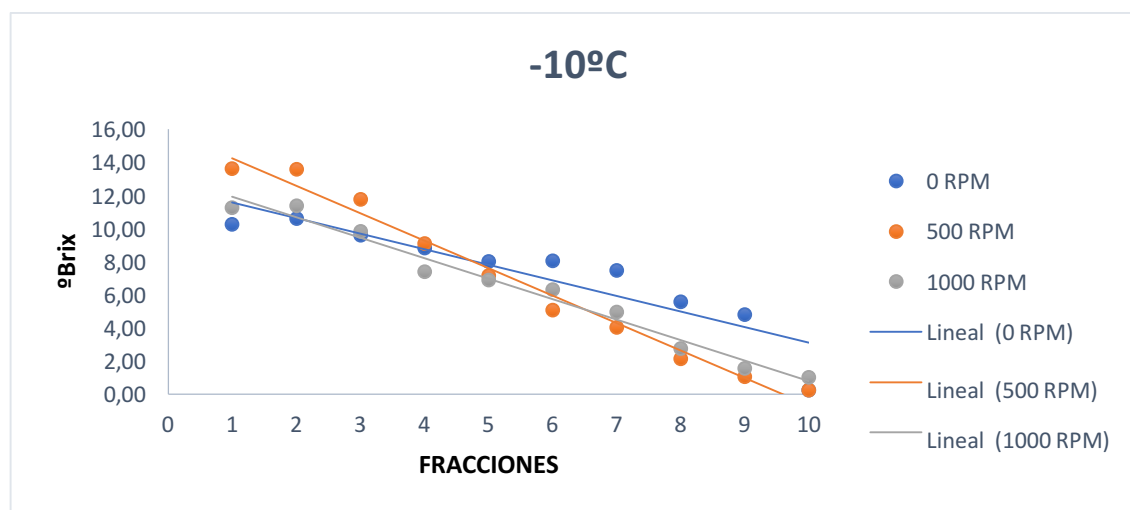


Gráfico 2. Representación gráfica de la concentración ($^{\circ}\text{Brix}$) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -10°C en función de las fracciones de descongelación.

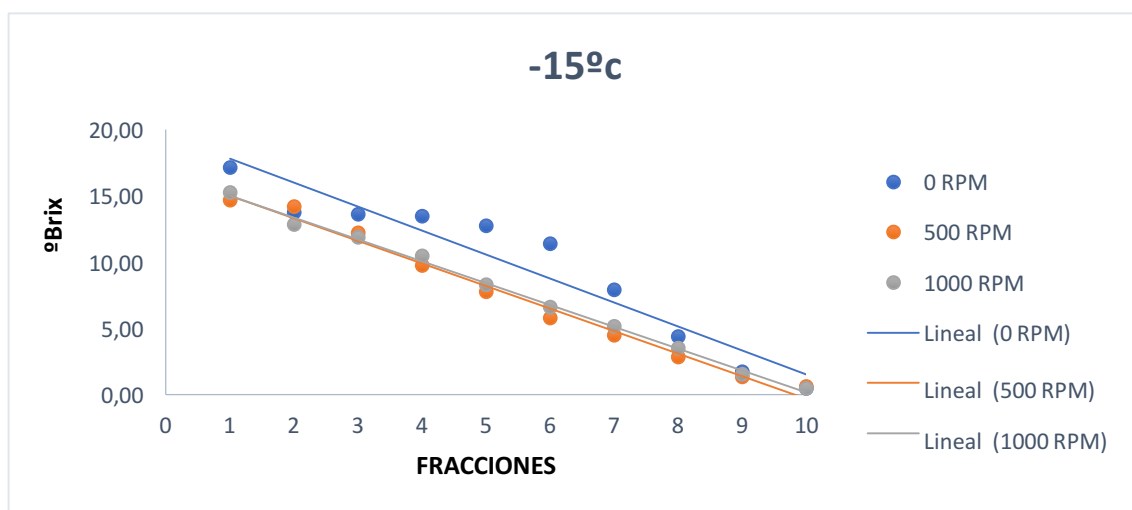


Gráfico 3. Representación gráfica de la concentración (°Brix) a velocidades de agitación de 0, 500 y 1000 a -15°C en función de las fracciones de descongelación.

En los **gráficos 1, 2 y 3** se muestra la evolución de la concentración en cada fracción durante el deshielo. Se observa una misma tendencia decreciente en los 3 gráficos, es decir, a medida que avanzan las fracciones en el tiempo durante el deshielo, la concentración disminuye.

A través de diferentes estudios, se ha demostrado que, durante el deshielo de una muestra congelada, en las primeras fracciones de descongelación la solución obtenida es más concentrada que la solución original (Nakagawa, 2010; Yee, 2003). En la **tabla 3** se exponen las concentraciones de la solución original y de la primera fracción expresados como la media total en °Brix. Tal y como se ha dicho se puede ver que la concentración de la solución original de la muestra es menos concentrada que la primera fracción.

Tabla 3. Concentraciones de la solución original y de la fracción 1 en °Brix en función de los parámetros de temperatura y velocidad de agitación fijados,

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración solución original (°Brix)	Concentración fracción 1 (°Brix)
-5	0	8,4	11,35
	500	5,4	11,55
	1000	4,4	10,20
-10	0	8	10,25
	500	6,8	13,60

	1000	6,4	11,25
-15	0	9,7	17,15
	500	7,4	14,65
	1000	7,5	15,25

Las zonas con mayor retención de solutos son las que se descongelan en primer lugar, lo que explicaría la mayor concentración en las primeras fracciones.

Estos resultados se pueden explicar debido a la distribución de solutos en el hielo. Tal como sugiere Scholz (1993) se pueden distinguir tres zonas de distribución de solutos en el hielo formado (**figura 11**). La primera zona corresponde al hielo en contacto con la superficie fría por la que circula el refrigerante; en esta zona se produce la nucleación y crecimiento de hielo a elevada velocidad donde los solutos son retenidos con facilidad. Una segunda zona donde el crecimiento de los cristales es más lento debido a la resistencia térmica del propio hielo formado. Esto se traduce en un menor atrapamiento de sólidos. La tercera zona corresponde al hielo en contacto directo con el concentrado y donde hay una mayor presencia de solutos a causa de este contacto con la parte de la solución que no se congelará pudiendo quedar sólidos adheridos (Vaessen, 2003; Randall 2011).

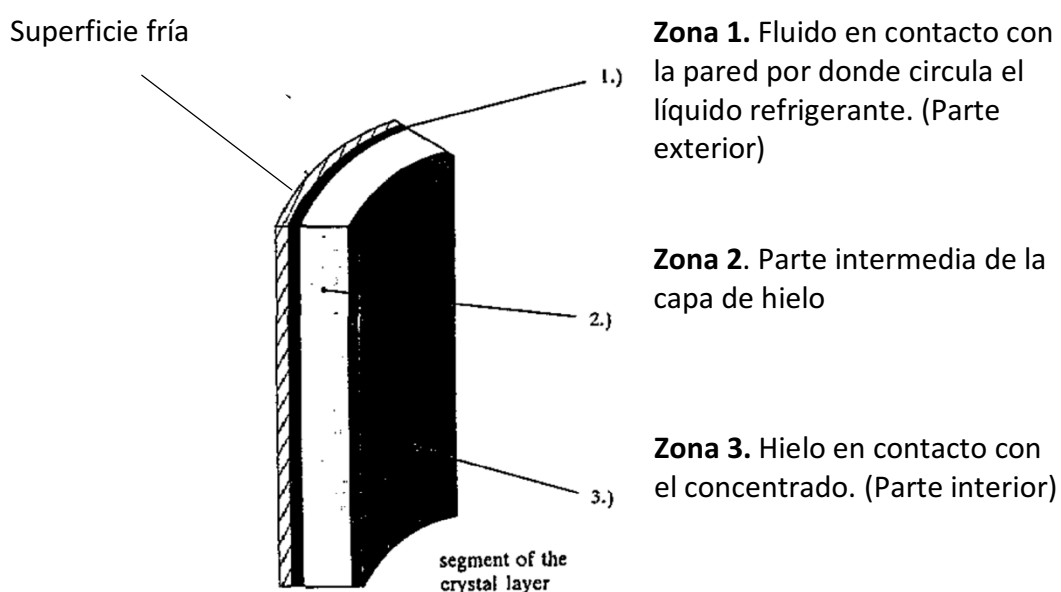


Figura 11. Distribución de solutos en el hielo. Adaptación: Scholz, 1993

Aunque en la mayoría de los ensayos se ha obtenido que las primeras fracciones sean más concentradas que las últimas, también se ha dado el fenómeno de segundas fracciones con una concentración algo mayor a la primera fracción. Por ejemplo, a -5°C y 0 rpm, -10°C y 1000 rpm. Esta causa también puede ser debida a la heterogénea distribución y contacto del hielo.

A temperaturas de congelación más altas se atrapa menor cantidad de solutos, como se ha reportado en investigaciones (Nakagawa, 2010). Esto queda demostrado en el **gráfico 1**, donde a -5°C se alcanza menor concentración que a -10 y -15°C .

Entonces, a partir de los resultados, se ha visto que la diferenciación entre la pureza del hielo obtenido según su temperatura de enfriamiento es debido a que, las bajas temperaturas favorecen el crecimiento de cristales, y por lo tanto el crecimiento de hielo es más rápido y menos puro (más solutos retenidos).

Efecto de la temperatura del refrigerante y velocidad de agitación en la recuperación de solutos

Se realizó una transformación de los datos originales y se trabajó con la pendiente de las rectas ajustadas a los valores de concentración. El uso de la regresión se justifica porque los datos originales no cumplían las condiciones de igualdad de variancias para la aplicación del modelo lineal general. Esta transformación de datos verifica esta condición.

Después de haber efectuado el modelo lineal general, se observa que para los efectos individuales de T (temperatura del refrigerante) y rpm (velocidad de agitación) y de interacción doble T*rpm se obtiene un p-valor (**tabla 4**) donde solo resulta significativo el parámetro de temperatura del refrigerante. Aunque en el análisis estadístico la velocidad de agitación ha resultado ser un parámetro no significativo, en cierto modo causa una influencia en los resultados. Si bien se observa en los **gráficos 1,2 y 3** las fracciones obtenidas sin agitación (0 rpm) tienen siempre mayor concentración que las obtenidas con agitación.

Tabla 4. Resultados de p-valor de los parámetros Temperatura (T), velocidad de agitación (rpm) y su interacción.

Fuente	Valor p
T	0,002
rpm	0,115
T*rpm	0,186

Una vez identificada la significancia de las variables, se utilizó el método de Tukey para realizar una separación de medias para el factor individual de temperatura del refrigerante obteniendo los siguientes resultados recogidos en la **tabla 5**:

Tabla 5. Resultados de la prueba de Tukey para el parámetro significativo de la Temperatura (°C)

Temperatura (°C)	Media de las pendientes	Agrupación
-15	-1,72	A
-10	-1,26	B
-5	-1,15	B

Índice de concentración y rendimiento de recuperación de solutos (IC e Y)

Se muestran los distintos resultados para cada una de las temperaturas y velocidad de agitación en los siguientes gráficos. Los resultados de los parámetros estudiados se muestran el índice de concentración en las **gráficas 4,5,6 (a)** y para el rendimiento de recuperación de solutos **4,5,6(b)**.

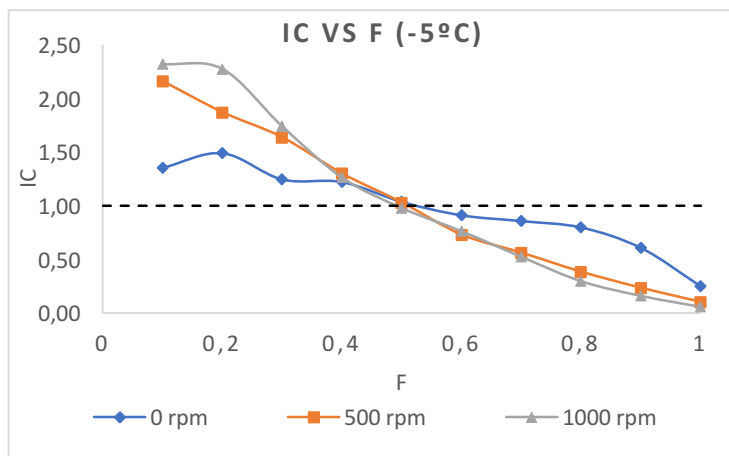


Gráfico 4 (a) Índice de concentración a -5°C en función de las fracciones de descongelación

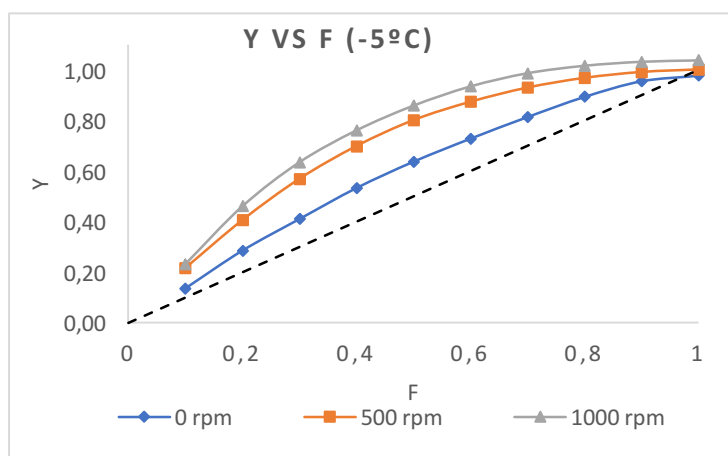


Gráfico 4(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -5°C en función de las fracciones de descongelación

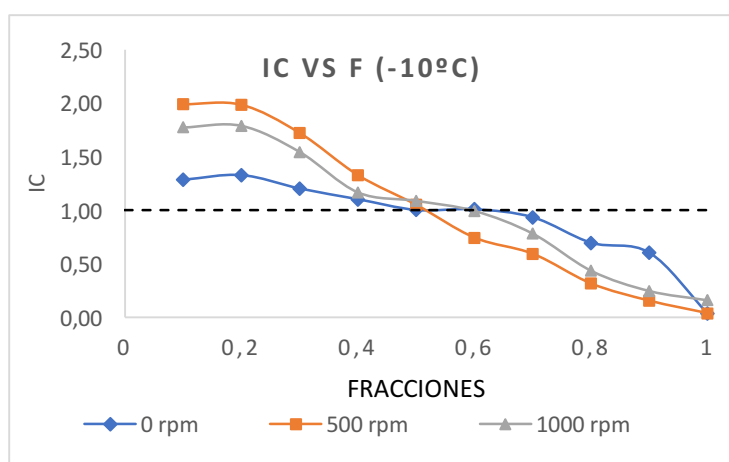


Gráfico 5 (a) Índice de concentración a -10°C en función de las fracciones de descongelación

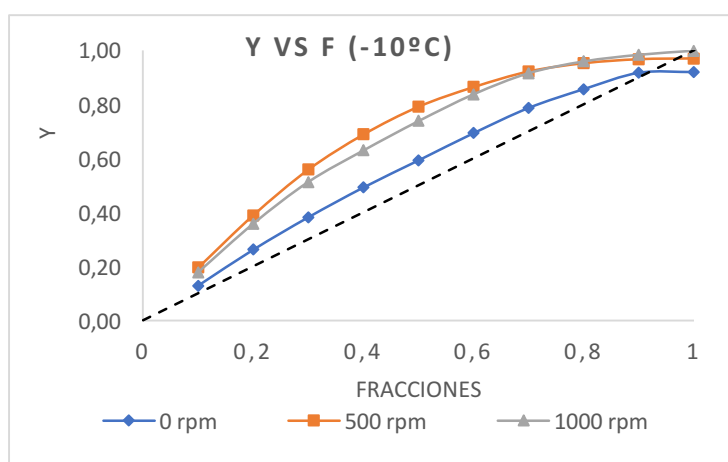


Gráfico 5(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -10°C en función de las fracciones de descongelación

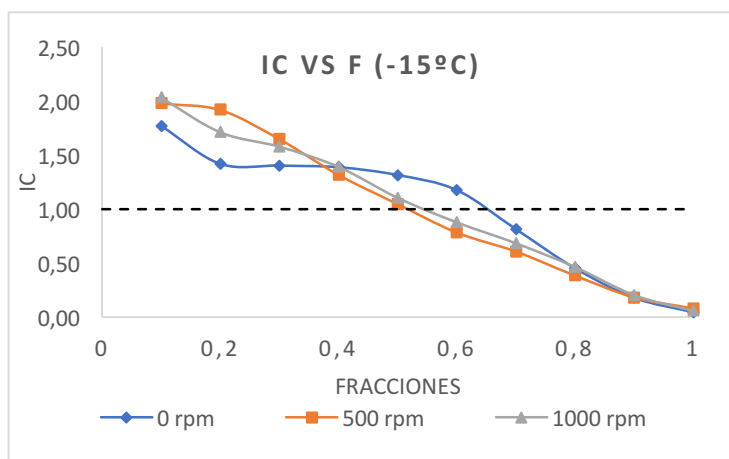


Gráfico 6(a) Índice de concentración a -15°C en función de las fracciones de descongelación

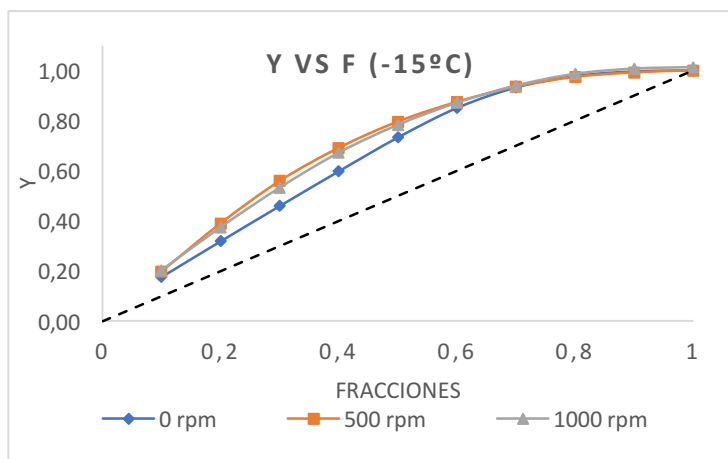


Gráfico 6(b) Rendimiento de recuperación de solutos a -15°C en función de las fracciones de descongelación

Primero, se destaca la representación gráfica en la que se muestra el índice de concentración (IC) en función de las fracciones de descongelación (f) y al lado, se ha añadido la representación del rendimiento de recuperación de solutos frente a las fracciones de descongelación (f). Adicionalmente, se observa un trazado en los gráficos; para el índice de concentración el trazo realizado es horizontal en la marca cuando $IC=1$ y simboliza el punto en el cual debe detenerse la descongelación para evitar diluir la muestra y recuperar la mayor cantidad de sólidos posible (Moreno et al., 2014). Con lo cual, las fracciones con los respectivos valores asociados que sean inferiores a 1 no resultan de interés. El trazo diagonal situado en los gráficos del rendimiento de recuperación de solutos interpreta que, cuanto más alejado se encuentre el conjunto de datos de la zona superior de la diagonal, mayor es la recuperación.

De esta manera, para el análisis de ambos se ha determinado lo siguiente:

En los **gráficos 4,5 y 6 (a)** se observa que se sigue una tendencia en IC que va disminuyendo a medida que avanza la descongelación. De manera conjunta observamos el porcentaje de recuperación de solutos de cada fracción en los **gráficos 4,5 y 6 (b)**.

El máximo índice de concentración a -5°C y 0 rpm es 1,49 en la segunda fracción, mientras que para las velocidades de 500 y 1000 rpm es justamente en la primera fracción donde se alcanza el valor máximo de IC, siendo 2,16 y 2,32 sus valores. De igual forma ocurre a -10 y -15°C , donde el valor más alto de IC se alcanza en la primera fracción.

Si bien se aprecia en los gráficos, para la temperatura de -5°C la descongelación debería detenerse en la fracción 5 ya que las fracciones que siguen, presentan un IC por debajo de uno, en otras palabras, no son de interés.

De forma general cuando la velocidad de agitación es nula, el IC es menor y es cuando menor recuperación de solutos hay. En cambio, cuando si hay agitación (500 y 1000 rpm) la recuperación sigue una tendencia similar.

Así pues y como observamos en las gráficas de recuperación, donde se dio una mayor recuperación en la fracción 5 – fracción donde en este caso han coincidido los 3 ensayos a la temperatura de -5°C - es en la variable de 1000 rpm con un 85,95% seguida por el ensayo a 500 rpm presentando una recuperación del 80,17 % y por último el ensayo a 0 rpm 63,79% siendo el menor.

Sin embargo, para la temperatura de -10°C , se observa que la mayor recuperación de solutos se da en el ensayo a 500 rpm obteniéndose una recuperación del 79,03 % en la fracción 6, seguido del ensayo a 1000 rpm dando un resultado de 73,73% en la fracción 5 y por último la variable a 0 rpm con un resultado del 69,26% en la fracción 5 también.

Por último, para la temperatura de -15°C la mayor recuperación se da en el ensayo a 0 rpm en la fracción 6 siendo la recuperación del 85%, seguido del ensayo a 500 rpm con un 80% y, por último, el ensayo a 1000 rpm con una recuperación del 78%, ambos en la fracción 5.

Los datos del índice de concentración obtenidos en estos ensayos con leche desnatada son inferiores a los valores del índice de concentración en soluciones de azúcares simples de investigaciones realizadas (Yee, 2003). Probablemente esta diferencia es debida a que la leche tiene una composición más compleja que las soluciones de azúcares simples. Yee (2003) reporta para la descongelación fraccionada de proteína de la leche unos resultados de índice de concentración muy bajos, con escasa diferencia entre las primeras fracciones y un aumento en las ultimas fracciones. Atendiendo a la composición de la leche (proteínas, vitaminas, glúcidos, sales...), se puede decir que este fluido es complejo y por eso su crioconcentración es más difícil en comparación con las soluciones de azúcares simples que presentan índices de concentración más elevados.

De igual forma se presentan los resultados del rendimiento de recuperación de solutos a partir del cálculo del área bajo la curva mediante el programa estadístico SAS y los cuales complementan la corroboración de los resultados. En cada uno de los gráficos se observa que variable es la que presenta la mayor recuperación de solutos entre las 3 modalidades de agitación a partir del valor del área obtenido.

En los **gráficos 7,8 y 9** se presentan los resultados del área bajo la curva Y vs. F:

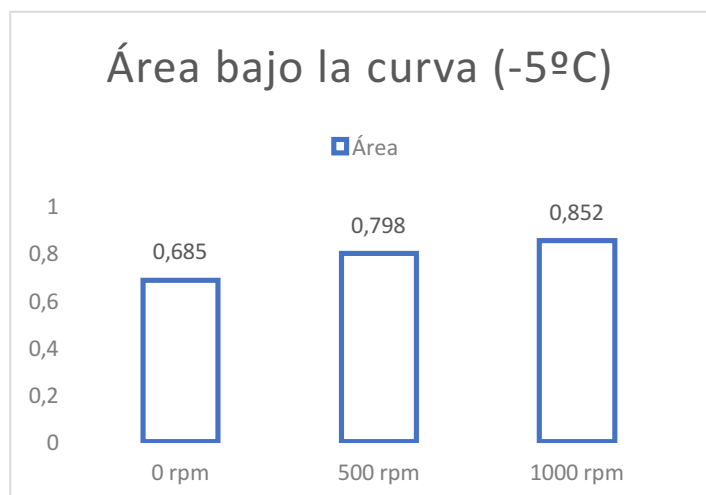


Gráfico 7. Resultados área bajo la curva a -5°C , con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.

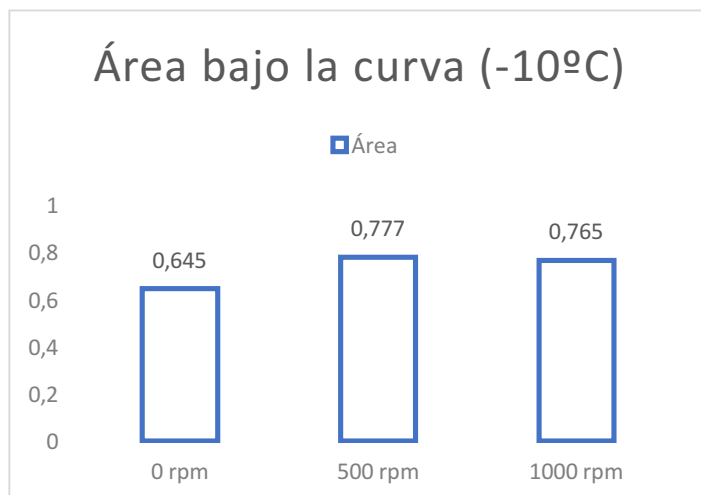


Gráfico 4. Resultados área bajo la curva a -10°C , con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.

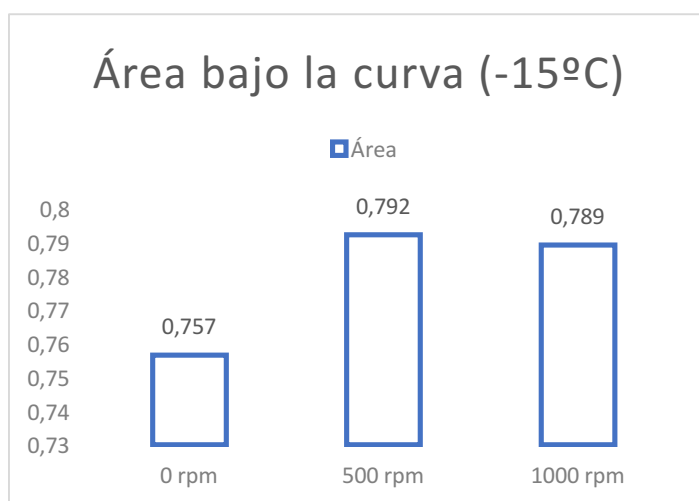


Gráfico 5. Resultados área bajo la curva a -15°C , con los ensayos realizados con velocidad de agitación a 0, 500 y 1000 rpm.

Estos gráficos representan como ya se ha dicho, el área bajo la curva, es decir, la mayor recuperación de solutos será el valor más elevado del área que se muestra en los gráficos. En el **gráfico 7** que corresponde a una temperatura de -5°C es a 1000 rpm, mientras que en los **gráficos 8 y 9** (a -10 y -15°C) la mejor recuperación se da a 500 rpm. Además, dichos resultados se pueden contrastar con los **gráficos 4,5 y 6 (b)** donde se representa el comportamiento del Rendimiento de recuperación de solutos (Y) respecto a la fracción de descongelación (f) y en los cuales se ha encontrado coincidencia.

PARTE II: LACTOSUERO

Tal como se nombra en los objetivos (**apartado 2**), los ensayos de criocentración del lactosuero tenían como finalidad determinar la máxima concentración alcanzada en el equipo, donde se estableció un diseño por etapas. A continuación, se muestran los resultados del deshielo a partir de los valores medios de las muestras de hielo obtenidas en las cuatro etapas del proceso de criocentración. En cada gráfico se muestra el índice de concentración para cada fracción de deshielo.

▪ Etapa 1 y etapa 2

La media de °Brix inicial en el hielo en la etapa 1 ha sido de 3,89 y en la etapa 2 de 6,27.

Los resultados del índice de concentración en las etapas 1 y 2 son muy similares, en la etapa 1 es superior a 1 hasta la fracción 4 y hasta la fracción 5 en la etapa 2. Por lo tanto, durante el deshielo del 40 % del total de la masa, se produce criocentración de los sólidos retenidos y para la etapa 2 se produce durante el 50 %. Si se calcula la proporción se recuperan entre el 59 y 69% de los sólidos retenidos en la placa de hielo.

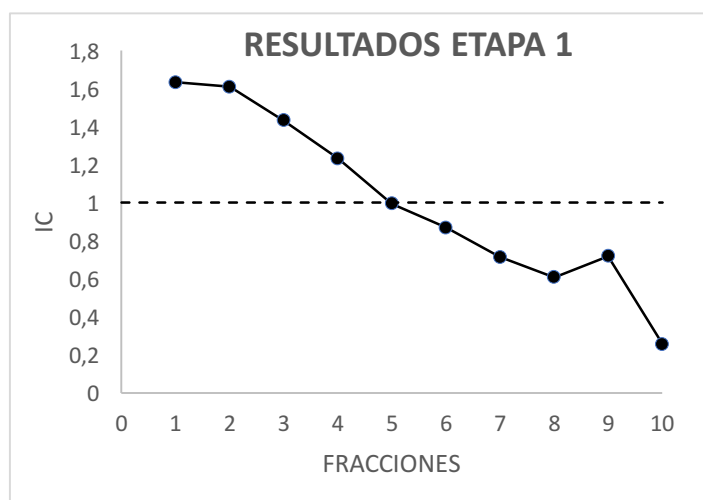


Gráfico 6. Índice de concentración en etapa 1 en función de las fracciones de descongelación.

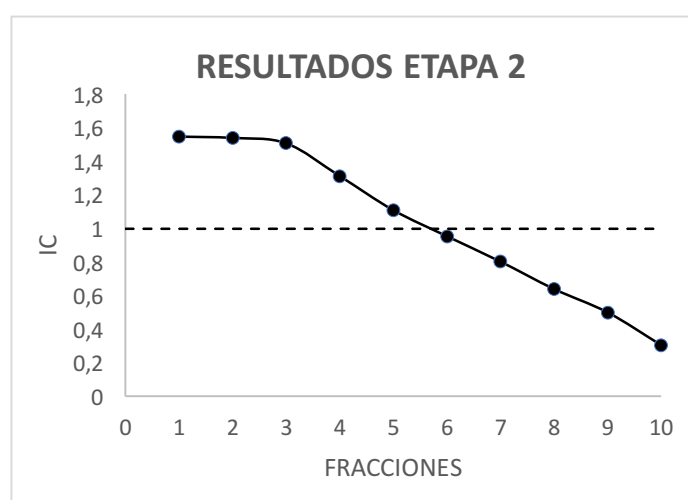


Gráfico 11. Índice de concentración en etapa 2 en función de las fracciones de descongelación.

Estas etapas fueron las que menos contenido en sólidos tenían en comparación con las etapas posteriores y, en las últimas fracciones la muestra recogida era prácticamente agua pura.

- Etapa 3 y etapa 4

La media de °Brix inicial en el hielo en la etapa 3 ha sido de 8,86 y en la etapa 4 de 11,5.

En el caso de las etapas 3 y 4, el momento en que el índice de concentración es inferior a 1 se produce en la fracción 5 y la fracción 6, siendo esta para la última etapa. Además, la proporción calculada de la expulsión de los solutos retenidos se produce aproximadamente entre el 64 y 79%.

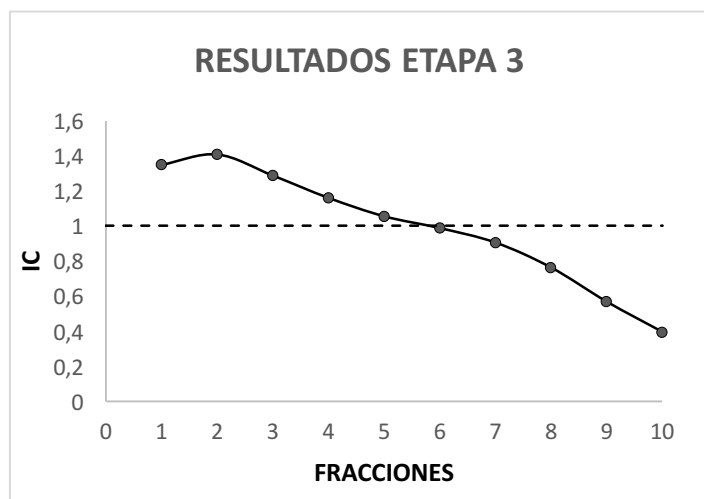


Gráfico 12. Índice de concentración en etapa 3 en función de las fracciones de descongelación.

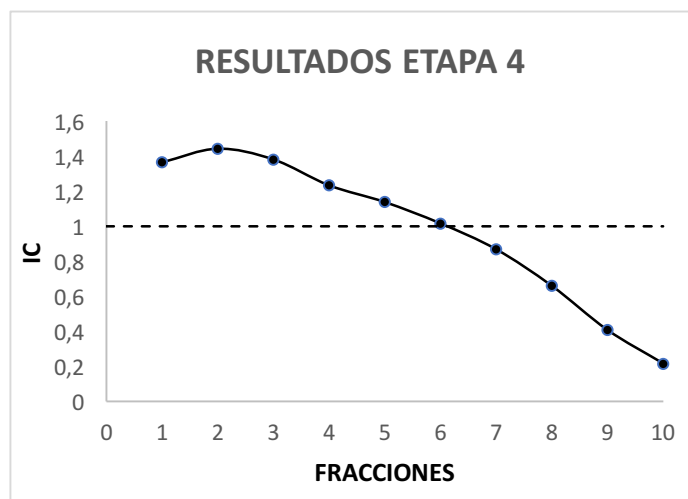


Gráfico 13. Índice de concentración en etapa 4 en función de las fracciones de descongelación.

- Resultados generales

Como se observa en el **gráfico 14**, se muestran los resultados finales conjuntos de cada etapa. La primera etapa es la que presenta un IC más elevado seguido de las posteriores etapas que son menores. Además, como se observa en el **gráfico 14**, en cada etapa el IC disminuye a medida que aumenta la fracción de descongelación, excepto en la etapa 1 donde se observa un incremento de IC en la fracción 9.

También, se ve que las etapas 1 y 2, tienen una primera fracción con una concentración más elevada en comparación con la fracción 1 de las otras etapas; Se observa también que en las etapas con mayor concentración de solutos en el hielo el IC es menor. Por ejemplo, la fracción 1 de la etapa 1 tiene una IC de 1,63, mientras que la misma fracción de la etapa 4 el IC es sólo de 1,37.

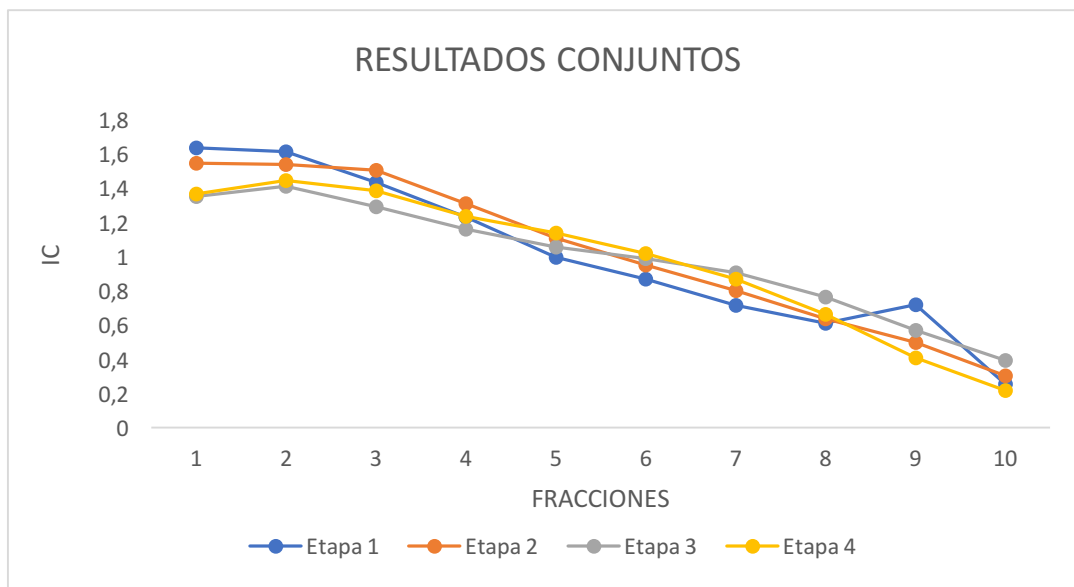


Gráfico 14. Representación conjunta de IC de las 4 etapas en función de las fracciones de descongelación.

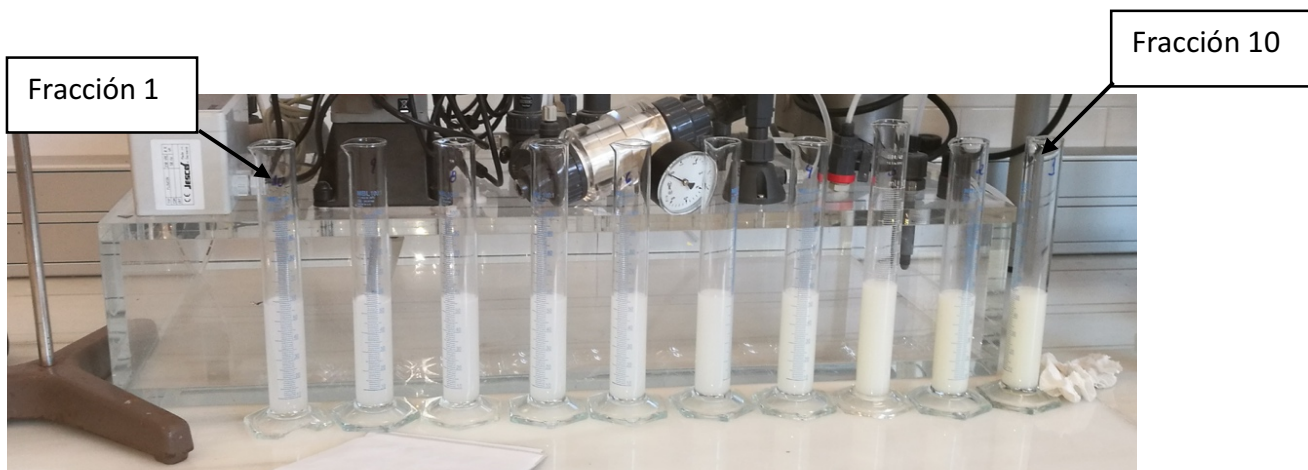


Imagen 5. Conjunto de las 10 fracciones separadas. Autor: Ariadna Rubio

De forma general el IC de las primeras fracciones es mayor que 1 (fracciones concentradas), mientras que las últimas fracciones el IC es inferior a 1 (fracciones diluidas). Esto se aprecia claramente en la **imagen 5** que se adjunta, donde se muestra uno de los ensayos de descongelación con una de las muestras de lactosuero.

Se calculan los sólidos que se recuperarían en todas las etapas si se descongelase el 30%, 40%, 50% y 60% (**tabla 6**). Se observa que, si se descongelaran un 40% de la muestra de hielo, se mantiene la tendencia de que la recuperación de los solutos es superior al 50%.

Tabla 6. Porcentaje de solutos retenidos en las fracciones correspondientes a las distintas etapas, en el deshielo fraccionado

	% SOLUTOS RECUPERADOS			
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
F1	16	15	14	15
F3	47	45	41	44
F4	59	58	53	57
F5	-	69	64	68
F6	-	-	-	79

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ✓ Se confirma que en los ensayos de leche desnatada y lactosuero, las primeras fracciones del deshielo son más concentradas que las últimas.
- ✓ Se ha demostrado que la temperatura del refrigerante en los ensayos de crioconcentración tiene efectos significativos sobre el proceso de descongelación, resultando la mejor opción ensayada la temperatura del refrigerante a -15°C a 0 rpm. En cuanto a la velocidad de agitación los resultados no son tan concluyentes y se necesita por tanto, mayor investigación realizando más ensayos para comprobar si se trata de un parámetro influyente.
- ✓ Los resultados para la leche desnatada mostraron que en las primeras fracciones los índices de concentración, tenían valores superiores a 1 entre el 40 y 50 % de la masa de hielo.
- ✓ A medida que aumenta la concentración en cada etapa del lactosuero se confirma una retención más alta de solutos en las fracciones. El porcentaje de recuperación de solutos para el hielo obtenido del lactosuero mediante la descongelación fraccionada es de un 50% en un 40% de deshielo.

Como principal recomendación se considera la realización de ensayos a diferentes temperaturas de refrigerante y posteriormente combinar con la descongelación fraccionada a temperatura ambiente con la finalidad de recuperar más sólidos y valorar la posibilidad de su reintroducción en el proceso de concentración de leche desnatada.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Akyurt, M., Zaki, G., & Habeebullah, B. (2002). Freezing phenomena in ice – water systems. *Energy Conversion and Management*, 43, 1773–1789.
- Burdo, O. G. (2005). Nanoscale effects in food-production technologies. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol.78, pág. 90–96.
- GEA Niro. (2008). Niro Process Technology B.V. Melt Crystalization & wash column separation. GEA Niro Process Technology.
- Gulfo Cabrales, R. A. (2014). Recuperación de solutos del hielo proveniente de un crioconcentrador de placas: cinética y concentración.
- Heldman, D. R. & Hartel, R. W. (1998). Principles of Food Processing. *A Chapman and Hall Food Science Book*, 167-176.
- HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. [ed.] (2006). *Handbook of food engineering*. Boca Raton: CRC Press
- Kiani H, Sun D-W. 2011. Water crystallization and its importance to freezing of foods: a review. *Trends Food Sci. Technol.* 22(8):407–26.
- Kimball, D. (2002). *Procesado de Cítricos*. Zaragoza: Acribia.
- Miyawaki, O. (2001). *Progressive freeze-concentration: a new method for high-quality concentration of liquid food*. *Food Engineering Progress*. 5 (3), 190-194.
- Moreno, F.L., Raventós, M., Hernández, E., Ruiz, Y., 2014. Block freeze-concentration of coffee extract: effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds. *Journal of Food Engineering*, 120, 158-166.
- Mullin, J. W. (2001a). Crystal growth. In *Crystallization* (Fourth., pp. 216–288). Oxford.
- Mullin, J. W. (2001b). Nucleation. In *Crystallization* (Fourth., pp. 181–215). Oxford.
- Nakagawa K, Maebashi S, Maeda K. Freeze-thawing as a path to concentrate aqueous solution. *Sep Purif Technol.* 2010 Jul 8;73 (3): 403-408.
- Nakagawa, K., Maebashi, S., Maeda, K., 2009. Concentration of aqueous dye solution by freezing and thawing. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(5), 779-787.
- Ojeda Cuba, A. (2014). *Crioconcentración progresiva en soluciones de sacarosa* (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).
- Orrego Alzate, C. E. (2008). Congelación. In *Congelación y Liofilización de Alimentos* (pp. 1 –43). Colombia: Orrego A.C.E.

- Pazmiño, N., Raventos, M., Hernández, E., Gulfo, R., Robles, C., & Ruiz, Y. (2017). Continuous system of freeze concentration of sucrose solutions: Process parameters and energy consumption. *Journal of Food Technology and Preservation*, 1(1).
- Petzold, G., & Aguilera, J. M. (2009). Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods. *Food Biophysics*, 4(4), 378–396. doi:10.1007/s11483-009-9136-5.
- Randall DG, Nathoo J, Lewis AE. A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization—Approaching a zero waste process. *Desalination*. 2011;266(1):256-62.
- Raventós, M. (2003). *Industria alimentaria. Tecnologías emergentes*. Barcelona: Edicions UPC.
- Raventós, M., Auleda, J.M., Hernández, E. (2007) *Concentración de soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa en un criocentrador de placas*. *Journal of food engineering*. 79,577-585.
- Roos, Y. H. (1995a). Physical State and Molecular Mobility. In *Phase Transitions in Foods* (pp. 19–48). San Diego.
- Sánchez J, Ruiz Y, Hernández E, Auleda JM and Raventos M. (2009). Review. Freeze concentrations in the fruit juices industry. *Food Science and Technology International* 15(4): 303–315.
- Scholz, R., Wangnick, K., & Ulrich, J. (1993). On the distribution and movement of impurities in crystalline layers in melt crystallization processes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(8B), B156.
- Singh, S. K., Kolhe, P., Wang, W., & Nema, S. (2009). Large-Scale Freezing of Biologics A
- Thijssen, H. A. C., (1986) The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices. International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag. Grenco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology p 97-103.
- Vaessen RJC, Janse BJH, Seckler MM, Witkamp GJ. Evaluation of the Performance of a Newly Developed Eutectic Freeze Crystallizer. En: *Chemical Engineering Research and Design*. Elsevier; 2003. p. 1363-72.
- VITAGLIANO, M. (1992). *Industria agroalimentari*. Bolonya: Edagricole.
- Yee, P. L. Wakisaka, M. Shirai, Y. & Hassan, M. A. (2003). Effects of Single food components on freeze concentration by freezing and thawing technique. *Japan Journal of Food Engineering*, 4, 77-82.